

MINISTERIE VAN LANDBOUW  
BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK  
RIJKSCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK - GENT  
RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ - OOSTENDE  
Directeur : P. HOVART

---

**POLYCHLOORDIBENZO-P-DIOXINES EN POLYCHLOORDIBENZOFURANEN**  
**EEN BEKNOPT OVERZICHT**

K. VANDAMME.

---

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij

Publikatie nr. 204

MINISTERIE VAN LANDBOUW  
BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK  
RIJKSCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK - GENT  
RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ - OOSTENDE

Directeur : P. HOVART

---

**POLYCHLOORDIBENZO-P-DIOXINES EN POLYCHLOORDIBENZOFURANEN**  
**EEN BEKNOPT OVERZICHT**

K. VANDAMME.

---

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij

Publikatie nr. 204

D/1984/0889/17.

## 1. INLEIDING

Aan het Rijksstation voor Zeevisserij wordt sinds 1981 aandacht besteed aan organochloorresidu's (polychloorbifenylen of PCB's; en enkele organochloorpesticiden). De polychloordibenzofuranen (PCDF's) en de polychloordibenzo dioxines (PCDD's) zijn verwante verbindingen. Zij hebben als gemeenschappelijke eigenschap dat zij slecht oplosbaar zijn in water en goed in vet. Een groot verschil tussen de PCB's enerzijds en de PCDD's en PCDF's anderzijds is dat de eerste klasse verbindingen met opzet geproduceerd wordt en als afval in het milieu terecht komt, terwijl de laatste twee groepen verbindingen niet opzettelijk geproduceerd worden, maar enkel als bijproduct ontstaan.

Dit rapport wil een overzicht geven van wat over de PCDD's en PCDF's gekend is waarbij achtereenvolgens aandacht besteed wordt aan : de structuur, de bronnen, de eigenschappen, de bepaling en het voorkomen.

## 2. STRUKTUUR

Polychloordibenzofuranen (PCDF's) zijn een groep aromatische componenten, gevormd door substitutie van 1 tot 8 chlooratomen op een dibenzofuraan-kern. Figuur 1 geeft de structuurformule, alsook het aantal isomeren in functie van de chloreringsgraad.

Polychloordibenzodioxines (PCDD's) zijn analoog aan de PCDF's ; in plaats van een dibenzofuraan-kern is het een dibenzo-p-dioxine molekule die ge-chloreerd wordt. Figuur 2 geeft de structuurformule, alsook het aantal isomeren. In totaal zijn er 75 PCDD- en 135 PCDF isomeren mogelijk.

### 3. BRONNEN

De PCDF's en PCDD's komen enkel als bijproduct voor. Zo zijn PCDF's als kontaminant aanwezig in PCB-formuleringen in concentraties van 1 tot 18 mg/kg (De Kok, 1983). In PCB's konden tot nu toe geen PCDD's worden aangetoond.

Zowel PCDD's als PCDF's ontstaan als bijproduct bij de produktie van chlorofenolen en zijn derivaten, welke gebruikt worden als houtbeschermingsmiddel of als herbicide. De best bekende derivaten zijn 2,4-dichloorfenoxiazijnzuur (2,4-D) en 2,4,5-trichloorfenoxiazijnzuur (2,4,5.-T).

Het in Vietnam gebruikte ontbladeringsmiddel "Agent Orange" is een 50/50 mengsel van 2,4-D en 2,4,5-T (Karasek et al. 1982) en bevatte sporen PCDD's en PCDF's. Bij het Seveso-ongeluk scheurde een reaktor bij de produktie van 2,4,5-trichloorfenol waarbij relatief veel van het erg toxische 2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine (een PCDD-isomeer) werd vrijgesteld (Howard, 1980).

Een andere bron van PCDD's en PCDF's is het verbranden van organisch materiaal zoals hout, fossiele brandstoffen, afval en zelfs van cigaretten (O'Sullivan, 1984). Zo werden PCDD- en PCDF isomeren in het vliegias van huisvuilverbrandingsinstallaties gedetekteerd (De Fré et al., 1984).

### 4. EIGENSCHAPPEN EN TOXICITEIT

Beide groepen verbindingen zijn relatief inert voor zuren, basen, oxidatie, reductie en hitte. Met stijgende chloreringsgraad stijgt de stabiliteit.

Tot voor enkele jaren was de meeste aandacht gericht op één isomeer, nl. het 2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine (2,3,7,8-TCDD). Momenteel gaat

de aandacht naar een grote groep verbindingen. Hoewel sommige isomeren een zeer hoge akute toxiciteit hebben, zijn het de effecten bij chronische belasting die het meest verontrustend zijn. De hoeveelheid van een verbinding, benodigd om een akute sterfte van proefdieren te veroorzaken ( $LD_{50}$ -waarde) is veel hoger dan de hoeveelheid die nodig is om hetzelfde sterftepercentage te verkrijgen bij chronische toediening. Voor Rhesus apen bv. is de  $LD_{50}$  waarde voor het 2,3,7,8-TCDD ongeveer 50  $\mu\text{g/kg}$ . Hetzelfde effect wordt gevonden bij een totale toediening van ongeveer 2  $\mu\text{g/kg}$ , gespreid over 6 maand (Olie, 1984). Volgens dezelfde onderzoeker is de giftigheid van de isomeren afhankelijk van het aantal en de plaats van de chlooratomen. Het is gebleken dat voor een hoge giftigheid een isomeer aan de volgende eisen moet voldoen. Het molecuul moet vlak zijn en passen in een fiktief doosje van ca  $10 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA}$ . Er moeten vier chlooratomen zitten op de laterale posities. Een van de equatoriale posities moet een waterstof-atoom bevatten.

In tabel 1 wordt de relatieve toxiciteit van de meest toxische isomeren gegeven in vergelijking met het 2,3,7,8-TCDD, dat het meest toxische is. Een groot aantal effecten werden bij proefdieren gevonden, o.a. : chlooracne, leverbeschadiging, een versnelde veroudering en het aantasten van het afweersysteem.

In Nederland werd voor het 2,3,7,8-TCDD een ADI (Aanvaardbare Dagelijkse Inname) norm vastgesteld van 4  $\text{pg/kg}$  lichaamsgewicht.

## 5. BEPALING

De PCDD- en PCDF-analyse is complex en de gebruikte methoden variëren van laboratorium tot laboratorium (Baker, 1981). De bepaling bestaat uit twee delen : de extraktie/clean-up fase en de identifikatie/kwantifikatie fase. Afhankelijk van de matrix worden verschillende extraktie/clean-up stappen gebruikt. Bij de extraktie wordt het staal behandeld met zuren, basen of

organische solventen gevolgd door een clean-up door kolomchromatografie. De scheiding gebeurt door kapillaire gaschromatografie. Voor de identificatie en kwantifikatie wordt meestal gebruik gemaakt van een massaspektrometer gekoppeld aan de gaschromatograaf (GC/MS).

## 6. VOORKOMEN

Door de Seveso-ramp en de toxische gevolgen van het gebruik van het ontbladeringsmiddel "Agent-Orange" in Vietnam is er voornamelijk aandacht besteed aan de aanwezigheid van dioxines (PCDD's) in het milieu. Zo heeft Bumb (1980) in een breed gamma stalen dioxines bepaald. De resultaten zijn in tabel 2 samengevat. Dioxines werden gevonden in partiekels afkomstig van verbrandingsinstallaties, uitlaten van motorvoertuigen en open haarden. Daaruit konkludeerde hij dat de dioxines gevormd worden in de vlam bij het verbranden van organische mengsels, waarna zij hetzij gasvormig, hetzij geadsorbeerd aan stofdeeltjes (vliegias) naar de atmosfeer ontsnappen.

De Fré et al. (1984) berekende dat per ton verbrand huisvuil er 2,58 mg PCDD's (waarvan 0,011 mg 2,3,7,8-TCDD) en 5,24 mg PCDF's (waarvan 0,345 mg 2,3,7,8-TCDF) wordt gevormd. Het valt te noteren dat 2,3,7,8-TCDF potentieel een groter gevaar vormt dan 2,3,7,8-TCDD dat wel 3 keer meer toxisch is, maar 30 maal minder voorkomt.

PCDF's en PCDD's worden vooral in vliegias en rookgassen opgespoord. Nochtans zijn zij ook detekteerbaar in biologisch materiaal zoals uit tabel 3 blijkt (Stalling, 1980). Reutergårdh(1983) identificeerde PCDD's en PCDF's in zalm. Hij vond tot 19 ng/kg PCDD's en tot 53 ng/kg PCDF's. De belangrijkste isomeren waren de hexa-, en octa-CDD's en de penta-CDF's.

In Vietnam werden in vissen en schaaldieren afkomstig uit gebieden die sterk blootgesteld waren aan "Agent Orange" TCDD-gehalten gevonden van 70 tot

814 ng/kg (Bovay et al., 1980).

## 7. BESLUIT

PCDF's en PCDD's komen in het milieu terecht als onzuiverheid in bv. het herbicide 2,4,5-T. De belangrijkste bron is echter hoogstwaarschijnlijk het verbranden van organisch materiaal waardoor zij via de rookgassen in het milieu verspreid worden. Hun persistentie en lipofiliteit zorgen ervoor dat zij ook in biologisch materiaal zoals vis reeds detecteerbaar zijn.

Vooraf het 2,3,7,8-TCDD en het 2,3,7,8-TCDF isomeer zijn toxisch. De sterk verschillende toxiciteit van de verschillende isomeren ondersteunt de noodzaak om ze individueel te bepalen. Dit kan gebeuren door koppeling van een massaspektrometer aan een kapillaire gaschromatograaf (GC/MS).

## 8. LITERATUUR

- BAKER, P.G. 1981. Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxines. Anal. Proc. 18(11) 478-480.
- BOVAY, R.W. and YOUNG, A.L. 1980. The science of 2,4,5,-T and associated phenoxy herbicides. J. Wiley & Sons.
- BUMB, R.R. 1980. Chlorinated Dioxins in the environment. Science 210, 385.
- DEKOK, A. 1983. GC and LC determination of poly-halogenated aromatics and phenylurea herbicides in environmental samples. Proefschrift tot het behalen van de graad doctor in de wetenschappen aan de Vrije Universiteit Amsterdam.
- DE FRE, R. en WAUTERS, E. 1984. Het voorkomen van PCB's, PCDD's en PCDF's in de emissies van huisvuilincineratoren. Lezing VCV-studiedag - 9 mei 1984.

- HOWARD, A.J. 1980. The release of TCDD at Seveso.  
Analytical Proceedings 17, nr. 9, 348-352.
- KARASEK, F.W. and ONUSKA, F.I. 1982. Trace analysis of the dioxins.  
Analytical chemistry 54, nr. 2, 309-324.
- OLIE, K. 1984. Toxicologische aspecten van het voorkomen van PCB's,  
PCDD's en PCDF's in het milieu.  
Lezing VCV-studiedag 9 mei 1984.
- O'SULLIVAN, M. 1984. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated  
dibenzofurans.  
ICES document MCWG 1984/9/2.
- REUTERGÄRDH, L. 1983. Persoonlijke Mededeling.
- STALLING, D. 1980. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins.  
Criteria for their effect on man and his environment.  
NRCC-report nr. 18574.



Tabel 1 - Relatieve toxiciteit van de meest toxische PCDF en PCDD componenten  
t.o.v. 2,3,7,8-TCDD (= 1).

Komponent	Relatieve toxiciteit
2,3,7,8 - TCDD	1
2,3,7,8 - TCDF	1/3
1,2,3,7,8 - PCDD	1
1,2,3,7,8 - PCDF	1/3
2,3,4,7,8 - PCDF	1/3
1,2,3,6,7,8 - HCDD	1/10
1,2,3,4,7,8 - HCDD	1/10
1,2,3,7,8,9 - HCDD	1/10
1,2,3,4,7,8 - HCDF	1/30
1,2,3,6,7,8 - HCDF	1/30
1,2,3,7,8,9 - HCDF	1/30

Tabel 2 - Dioxines in het milieu.

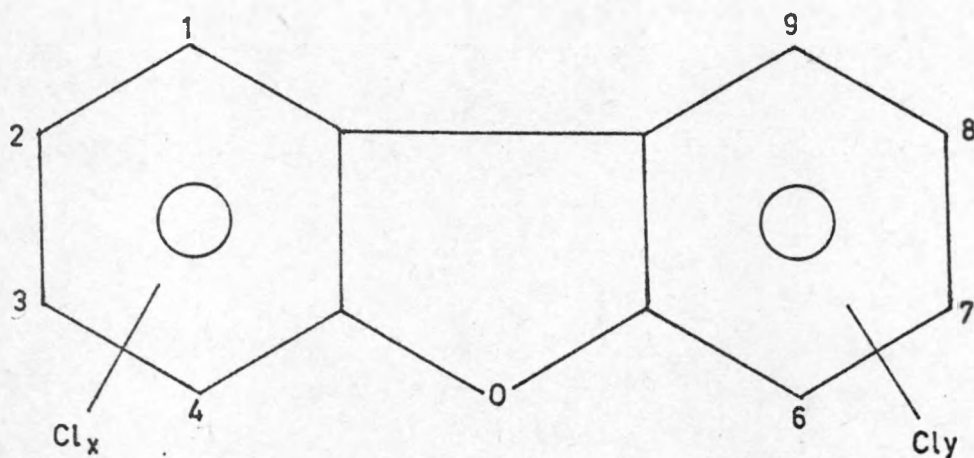
Staal	Dioxine-gehalte ng/g				
	T <sub>4</sub> CDD		H <sub>6</sub> CDD	H <sub>7</sub> CDD	O <sub>8</sub> CDD
	2,3,7,8-TCDD	Andere isomeren			
Grond - landelijk - stedelijk	N.D.* N.D.	N.D. N.D.	N.D. 0,03-1,2	N.D.-0,05 0,03-2	N.D.-0,2 0,05-2
Slib uit afvalwaterzuiverings- installatie	0.02	0.19	2	30	180
Vliegias - van energiecentrale - van verbrandingsinstallatie voor huisvuil	N.D. 0,4	38 7,3	2 14	4 28	24 30
Uitlaatgas - dieselmotor - benzinemotor	0,003 N.D.-0,004	0,02 N.D.-0,004	0,020 N.D.	0,100 0,003-0,01	0,26 0,02-0,07
Diversen - roet van open haard - cigarettenrook - gerookte biefstuk	N.D.-0,1 N.D. N.D.	N.D.-0,3 N.D. N.D.	0,2-3 0,004-0,008 N.D.	0,6-16 0,009 N.D.	0,9-25 0,02-0,05 0,03

\* N.D. = niet gedetekteerd

Tabel 3 - PCDD's en PCDF's in biologisch materiaal.

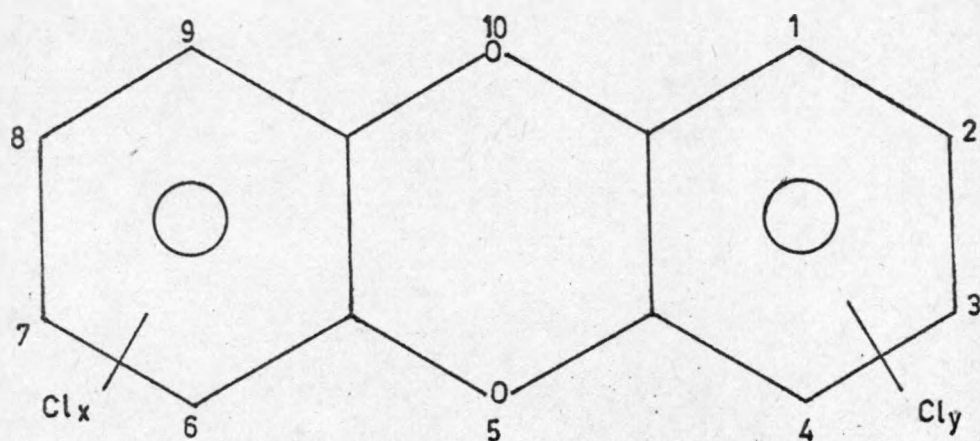
Isomeer	Zeemeeuw ng/kg	Karper ng/kg
2,3,7,8 - T <sub>4</sub> CDD	70	53
H <sub>6</sub> CDD	88	24
O <sub>8</sub> CDD	19	19
2,3,7,8 - T <sub>4</sub> CDF	15	6
2,3,4,7,8 - P <sub>5</sub> CDF	26	66
andere - P <sub>5</sub> CDF	2	9
H <sub>6</sub> CDF	49	135
H <sub>7</sub> CDF	17	44
O <sub>8</sub> CDF	3	6

Figuur 1 - Structuurformule polychlorodibenzofuranen (PCDF's)



Chloorsubstitutie	Aantal PCDF-isomeren
mono-chlorodibenzofuraan	4
di - chlorodibenzofuraan	16
tri -chlorodibenzofuraan	28
tetra-chlorodibenzofuraan	38
penta-chlorodibenzofuraan	28
hexa-chlorodibenzofuraan	16
hepta-chlorodibenzofuraan	4
octa-chlorodibenzofuraan	1
Totaal	135

Figuur 2 - Strukturformule polychlorodibenzodioxinen (PCDD's)



Chloorsubstitutie	Aantal PCDD-isomeren
mono-chlorodibenzodioxine	2
di -chlorodibenzodioxine	10
tri -chlorodibenzodioxine	14
tetra-chlorodibenzodioxine	22
penta-chlorodibenzodioxine	14
hexa-chlorodibenzodioxine	10
hepta-chlorodibenzodioxine	2
octa-chlorodibenzodioxine	1
Totaal	75

